

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Deutsche Kl.: 32 b. 13/00  
80 b. 9 02  
80 b. 21 03

# Auslegeschrift 1 942 991

Aktenzeichen: P 19 42 991.5-45

Anmeldetag: 23. August 1969

Offenlegungstag: 26. März 1970

Auslegetag: 13. April 1972

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 2. September 1968

Land: Frankreich

Aktenzeichen: 164873

Bezeichnung: Zur Verwendung in Baustoffen geeignete Mineralfasern mit einem wesentlichen Anteil an Kristallphase

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Ciments Lafarge S. A., Paris

Vertreter gem. § 16 PatG: Marsch, H., Dipl.-Ing.; Sparing, K., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 4000 Düsseldorf

Als Erfinder benannt: Marcillac, Andre Charles Jean Marie Daney de. Longsield, Kent (Großbritannien);  
Delfosse, Christian, Le Teil; Schmitt, Jean, Montelimar (Frankreich)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 752 553

FR-PS 902 563

US-PS 2 116 303

US-PS 2 300 930 -

DT 1 942 991

## Patentansprüche.

1. Zur Verwendung in Baustoffen, wie Portlandzement, Schmelzzement, Gips, Mörtel, geeignete Mineralfasern mit einem wesentlichen Anteil an Kristallphase, die aus einer Oxidschmelze mit einem  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{CaO}$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt und einem möglichen Zusatz von NebenkompONENTEN hergestellt wurden, gekennzeichnet durch die dem »Wollastonit«- oder Calcium-ortho-silikattyp zuzuordnende Zusammensetzung:

	Gewichtsprozent
$\text{SiO}_2$ .....	52 bis 60
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	0 bis 8
$\text{CaO}$ .....	30 bis 48
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0 bis 3
Alkalioxide .....	0 bis 8

2. Mineralfasern nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgende, in Gewichtsprozent angegebene Zusammensetzung:

$\text{SiO}_2$ .....	52
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	8
$\text{CaO}$ .....	35
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0,5
Alkalioxide .....	4
$\text{MgO}$ .....	0,5

Die Erfindung betrifft zur Verwendung in Baustoffen, wie Portlandzement, Schmelzzement, Gips, Mörtel, geeignete Mineralfasern mit einem wesentlichen Anteil an Kristallphase, die aus einer Oxidschmelze mit einem  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{CaO}$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt und einem möglichen Zusatz von NebenkompONENTEN hergestellt wurden.

Es sind bereits verschiedene Typen von künstlichen Mineralfasern sowie Verfahren zu deren Herstellung bekannt. Als bekannte Verfahren können z. B. genannt werden das Verstrecken aus Glasschmelzbädern über Zieheisen aus Platin oder Wolfram, die Auskristallisation in Nadelform aus Schmelzmassen, die Ausfällung aus kolloidalen Lösungen, die pyrolytische Ablagerung sowie die plötzliche Abkühlung einer zur Bildung von Gläsern befähigten Flüssigkeit. Mineralfasern der Gattung, zu der auch der Gegenstand der Erfindung gehört, beschreibt die deutsche Patentschrift 752 553. Hier, wie auch gemäß der USA.-Patentschrift 2 020 403, werden die Mineralfasern durch Abkühlung von geschmolzenen Mineraloxidfäden mit Hilfe eines Druckluftstromes hergestellt. Man muß unterstellen, daß die so hergestellten bekannten Mineralfasern einen gewissen Anteil an kristalliner Phase neben glasiger Phase enthalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, Mineralfasern der eingangs genannten Gattung zu schaffen, die für den vorgesehenen Verwendungszweck ganz besonders geeignet sind, besser jedenfalls als die bisher benutzten Fasermaterialien. Es ist nämlich zu beachten, daß bei dem Abbinden der Baustoffe Wasser und Kalk freigesetzt werden können, von denen mindestens eine Substanz die bisher als Verstärkung, beispielsweise von Beton, eingesetzten Fasern angreift. Damit verbunden ist eine Qualitätsänderung des Baustoffes,

die gegebenenfalls erst nach langer Zeit zum Tragen kommt, so daß die Anwendung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Es besteht also ein Bedürfnis für ein Fasermaterial, das weder signifikant wasserlöslich ist noch von Kalk angegriffen wird.

Die angegebene Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst, durch die dem »Wollastonit«- oder Calcium-ortho-silikattyp zuzuordnende Zusammensetzung:

	Gewichtsprozent
$\text{SiO}_2$ .....	52 bis 60
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	0 bis 8
$\text{CaO}$ .....	30 bis 48
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0 bis 3
Alkalioxide .....	0 bis 8

Dieses Fasermaterial ist für den vorgesehenen Verwendungszweck deshalb bestens geeignet, weil es sich dabei um das Anhydrid von Tobemorit handelt, dem Hydrationsprodukt von Zementen. Gerade die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Mineralfasern aus einer Vielzahl möglicher und verschiedentlich bereits bekannter Zusammensetzungen verleiht den Baustoffen, die unter ihrer Verwendung hergestellt bzw. verarbeitet werden, zeitlich stabile Kennwerte, da sie — im Gegensatz zu den üblicherweise eingesetzten Glasfasern — gerade von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nicht angegriffen werden.

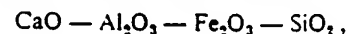
Aus »Silikattechnik« 12 (1961), S. 517 bis 521, sind Schlacken bekannt, deren Hauptkomponenten zwar denjenigen der erfindungsgemäßen Massen entsprechen, jedoch eine völlig andere quantitative Zusammensetzung aufweisen; so ist z. B. in den bekannten Produkten der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt vergleichsweise niedrig (etwa 40%) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt vergleichsweise hoch (etwa 10 bis 13%). Auch im Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  unterscheiden sich die bekannten von den anmeldungsgemäßen Massen: während dieses Verhältnis in den bekannten Produkten kleiner als 1 ist, ist es gemäß der Erfindung größer als 1.

Die französische Patentschrift gibt Massen so allgemeiner Zusammensetzung an, daß kaum noch von einem bestimmten Typ gesprochen werden kann (so kann z. B. der  $\text{CaO}$ -Gehalt 1 bis 45% betragen). Darüber hinaus beträgt dort der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt 10 bis 30%.

Auch die aus der USA.-Patentschrift 2 116 303 bekannten Mineralfasern unterscheiden sich grundlegend von den Mineralfasern nach der Erfindung. So zeigen z. B. die dort aufgeführten Analysenergebnisse, die für die bekannten Mineralfasern typisch sein sollen, daß der  $\text{CaO}$ -Gehalt wesentlich niedriger liegt als bei den erfindungsgemäßen Mineralfasern. Unterschiede bestehen auch insofern, als dort der Gehalt an Siliziumdioxid 8- bis 10fach größer ist als derjenige von Aluminiumoxid.

Die USA.-Patentschrift 2 300 930 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mineralfasern aus Aschen mit einer von der erfindungsgemäßen abweichenden Zusammensetzung. Die bekannten Produkte weisen einen geringeren Gehalt an  $\text{SiO}_2$  (39 bis 46%), einen wesentlich höheren Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15 bis 18%) und einen wesentlich geringeren Gehalt an  $\text{CaO}$  (8 bis 18%) auf.

In der Literatur werden weitere typische Massen des angegebenen quaternären Diagramms



zumindest für bestimmte Gebiete der Zusammen-

etzung. beschrieben. Die wichtigsten derartigen Literaturstellen sind die folgenden:

- J. W. Greig, Am. Sol. S. Ser. 13, 41 (1927).  
 F. M. Lea und T. W. Parker, Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A 234 A (731) 16 (1934).  
 M. A. Swayze, Am. Sol. 244 15, 18 und 19 (1946).  
 R. W. Nurse und H. G. Midgley J. Iron Steel Inst. (London) 174 124 (1953).

Es ist festzustellen, daß die erfindungsgemäßen Mineralfasern nicht 100%ig glasartig sind. Trotzdem können stabile Fasern erhalten werden.

Zur Herstellung der Fasern aus den angegebenen Oxidschmelzmassen wird, wie bereits erwähnt, der abgezogene Schmelzflußstrom der Einwirkung eines komprimierten Gasstromes, z. B. Luft, der mit einer zur Bewirkung der Faserbildung ausreichenden Geschwindigkeit und Durchsatzleistung angewandt wird, ausgesetzt.

In der Regel werden bei der Herstellung der Fasern die besten Ergebnisse dann erhalten, wenn ein Schmelzbad, dessen Temperatur mindestens 200°C über der theoretischen, durch die angegebenen Phasendiagramme angezeigten Schmelztemperatur liegt, der Einwirkung des Kompressionsstromes ausgesetzt wird. Es zeigte sich, daß in vorteilhafter Weise ein Schmelzbad mit einer so hoch wie möglich liegenden Temperatur verwendbar ist.

Als geeignet haben sich ferner auch andere Fließströme erwiesen, z. B. Wasserstrom von hoher Geschwindigkeit, wobei Fasern erhalten werden, die eine grobere Struktur aufweisen als diejenigen, die unter analogen Bedingungen unter Verwendung eines Druckluftstromes herstellbar sind.

Die praktische Durchführung der Faserbildung kann in verschiedener Weise erfolgen, was einestils von den Bedingungen, unter denen das Schmelzgemisch abfließt, und dessen Eigenschaften und anderenteils von den Bedingungen, unter denen der Gasstrom angewandt wird, abhängt. Ferner kann auch die angestrebte Qualität der Fasern davon abhängen, welchem Verwendungszweck dieselben zugeführt werden sollen.

Der Fachmann kann ohne Schwierigkeiten an Hand der im folgenden angegebenen allgemeinen Richtlinien und insbesondere der aus den Beispielen zu entnehmenden Angaben in jedem Einzelfall die geeigneten Bedingungen zur Herstellung von Fasern mit den besten Eigenschaften und der besten Eignung für einen bestimmten Verwendungszweck auswählen.

Die wesentlichen Faktoren zur Beeinflussung der Faserbildung sind für eine bestimmte Menge an Oxidschmelzmasse die Steuerung der Menge und der Geschwindigkeit des verwendeten Gasstromes. Die Steuerung dieser beiden Größen erlaubt die praktische Einflußnahme auf die Form und die Menge der erzeugten Fasern. Es besteht in jedem Falle eine Schwelle der Geschwindigkeit und der Menge des Gasstromes, ab welcher die Faserbildung erfolgt. So teilt z. B. der Druckluftstrom zunächst den Schmelzmassenabfluß, mit dem er sich im Kontakt befindet, auseinander, bevor er ihn in der Richtung des Gasstromes verstreckt und auf diese Weise die Erzeugung von Fasern bewirkt. Besitzt der Kompressionsgasstrom nur eine schwache hydrodynamische Druckwirkung, so teilt sich die Oxidschmelzmasse allerdings in eine sehr große Anzahl kleiner kugelförmiger Gebilde oder Kügelchen, die hohl sein können und deren Durchmesser z. B. zwischen 0,1 und 5 mm variieren kann.

Die Meßwerte der Menge und der Geschwindigkeit des Gasstromes, die den Schwellenwert der Faserbildung bilden, hängen offensichtlich von der Menge des Schmelzmassenabflusses, dessen physiko-chemischer Natur, dessen rheologischen Eigenschaften, dessen Temperatur u. dgl. ab. Wird demnach von dem in Frage kommenden Grenzwert ausgegangen und anschließend die Geschwindigkeit des Gasstromes erhöht, so wird dadurch die Form der erhaltenen Fasern beeinflußt. Die Länge der Fasern erhöht sich, und deren Durchmesser vermindert sich im selben Maße, in dem die Geschwindigkeit des Gasstromes steigt. Hohe Geschwindigkeiten des Gasstromes erlauben demnach die Erzeugung von langen und feinen Fasern, die besonders zur Verwendung als Verstärkungsmaterial geeignet sind.

Die relative Anordnung des Kompressionsgasstromes zur Ausflußrichtung der Oxidschmelzmasse beeinflußt ebenfalls die Faserbildung. Gemäß einer klassischen Anordnung wird der Luftstrom mit großer Geschwindigkeit in orthogonaler Richtung auf die Fließrichtung des Schmelzmassenausflusses gerichtet. Der Luftstrom und der Oxidschmelzmassenstrom können gegebenenfalls in einem Punkte zusammenlaufen, d. h. konkurrieren. Handelt es sich um konkurrierende Ströme, so muß die Ausströmungsenergie des Gases höher liegen als diejenige des zu Fasern zu verformenden Oxidschmelzmassenstromes. Falls im Falle von zusammenlaufenden Achsen der beiden Ströme die Energie des Druckluftstromes nicht genügend hoch ist, wird die Oxidschmelzmasse zu Granalien und nicht zu Faser verformt. Mit demselben Luftverbrauch können jedoch Fasern erzeugt werden, wenn die beiden Ströme in senkrecht aufeinander stehenden Richtungen in der Weise aufeinandergerichtet werden, daß der Luftstrom mit dem Oxidschmelzmassenstrom tangential in Kontakt kommt. Auf diese Weise sind Mineralfasern nach der Erfindung herstellbar.

In umgekehrter Weise kann durch die dem Luftstrom verliehenen Eigenschaften auch der zur kompletten Faserbildung erforderliche Verbrauch an Oxidschmelzmasse variiert werden. Die folgenden Angaben ermöglichen dem Fachmann die Herstellung der Fasern nach der Erfindung. Für einen mit 1 Liter pro Minute fließenden Oxidschmelzmassenstrom wird ein sehr rasch fließender Druckluftstrom verwendet, d. h. ein Druckluftstrom, der die Düse mit einem so hoch wie möglich gelegenen Druck verläßt, wobei sich ein Luftstrom als zweckmäßig erwiesen hat, der eine 8-mm-Düse unter einem Druck von 6 Bar verläßt. Hierfür hat sich ein Kompressor mit einer Kapazität von 10 m<sup>3</sup> als geeignet erwiesen. Bei diesen Angaben handelt es sich offensichtlich um in der Praxis brauchbare Werte, die keineswegs kritisch sind.

Man kann die in Form von Fasern gebildeten Verfahrensprodukte in einem abgeschlossenen Gefäß, in dem mit Hilfe eines an der Eintrittsstelle der Fasern gegenüberliegenden Gefäßwand angeordneten Ventilators ein leichter Unterdruck erzeugt werden kann, isolieren. Die Fasern sammeln sich am Boden des Gefäßes.

Die Mineralfasern nach der Erfindung weisen einen für den vorgesehenen Anwendungsfall günstigen, sehr hohen Elastizitätsmodul sowie ein vorteilhaftes Verhältnis von mechanischer Widerstandsfähigkeit zum Elastizitätsmodul auf, das höher liegt als in

vergleichbaren, in Form von irgendwelchen polykristallinen Stoffen vorliegenden Materialien. So können z. B. Mineralfasern nach der Erfindung Zugfestigkeitsbruchwerte in der Größenordnung von 200 bis 300 kg mm<sup>2</sup> bei einem mittleren Faserdurchmesser von 5 Mikron aufweisen.

Die Mineralfasern nach der Erfindung sind ferner zur Herstellung von stark porösen Erzeugnissen verwendbar, die im Hinblick auf die Kohäsion der erhaltenen Baumaterialien die bestimmten bekannten, für denselben Verwendungszweck eingesetzten Materialien, z. B. sogenannten »Schaum«-Betonen, anhaftenden Nachteile nicht besitzen.

Die Mineralfasern nach der Erfindung sind auch mit Tonerdenschmelzzementen verträglich. So sind z. B. faserhaltige Betone herstellbar, deren Gehalt an Bindemittel 0 bis 30 Gewichtsprozent betragen kann. Es zeigte sich, daß für bestimmte Verwendungszwecke das hydraulische Bindemittel ersetzt werden kann durch ein chemisch-mineralisches oder organisches Bindemittel. Derartige Faserbetone können zur Herstellung von gegenüber Wärme und Schall isolierenden Füllungen oder für Betone mit hoher Zugfestigkeit verwendet werden, wenn die Fasern in der Beanspruchungsrichtung angeordnet werden.

Die Zeichnung dient zur Veranschaulichung der Erfindung, wobei darstellt

Fig. 1 einen schematischen Aufriß einer Vorrichtung zur Herstellung von Mineralfasern nach der Erfindung und

Fig. 2 eine Draufsicht der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung.

Die in den Fig. 1 und 2 im Schema dargestellte Vorrichtung besteht aus einem üblichen bekannten Rückstrahllofen 1, in dem sich das aufgeschmolzene Oxidgemisch 2 befindet. Das Oxidgemisch ergießt sich in eine zylindrische Rinne 3, die um etwa 30° geneigt ist. Am unteren Ende der Rinne 3 bildet die Oxidschmelzmasse 2 einen vertikal herabströmenden Strom 6. Ferner ist ein Rohr 4, das in eine Düse 5 endet, mit einem Drucklufterzeuger verbunden.

Der in Fig. 2 im Schema dargestellte Druckluftstrom 7 verläßt die Düse 5 in einer auf die Strömungsrichtung des Oxidschmelzmassenausflusses 6 senkrecht stehenden Richtung. Außerdem gelangt der Luftstrom 7 tangential in Kontakt mit dem Oxidschmelzmassenstrom 6. Die Fasern 8 werden durch Mitreißen des Stromes 6 durch den Luftstrom 7 sowie durch anschließende plötzliche Abkühlung der Oxidschmelzmasse gebildet. Gemäß einer in der Zeichnung nicht gezeigten Ausführungsform können die gebildeten Fasern 8 auf eine Filtrationsoberfläche geführt werden, so daß der Oxidmassenstrom während der Faserbildung ungefähr in der Zone 9 angesaugt wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die Durchführung der Beispiele erfolgte mit Hilfe der angegebenen Vorrichtung sowie mit Oxidschmelzmassen der angegebenen Zusammensetzung.

#### Beispiel 1

Im Schmelzofen 1 wurde ein homogenes Gemisch der folgenden, in Gewichtsprozent angegebenen Zusammensetzung aufgeschmolzen:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alkalioxyde
52	8	0,5	35	0,5	4,0

Die gebildete Schmelzmasse ergoß sich bei einer Temperatur von 1500 bis 1555°C in die Abflußrinne 3. Der Durchmesser des Stromes 6 betrug einige Quadratzentimeter. Die Geschwindigkeit des Schmelzmassenstromes 6 betrug etwa 1 bis 3 m/Sek. Die Druckluft wurde von einem beweglichen Kompressor geleitet, der einen Behälter von 0,150 m<sup>3</sup> unter einem konstanten Druck von 7 kg cm<sup>2</sup> hielt. Die zylindrische Rohrzuführung 4 wies einen Durchmesser von 20 mm auf, und die Düse 5 hatte einen Querschnitt von 20 · 2,5 mm. Der Luftdurchfluß durch die Düse 5 betrug 3 Nm<sup>3</sup>/Min. Die mittlere Geschwindigkeit des Luftstromes betrug etwa 60 m/Sek.

Die Menge der erhaltenen Mineralfasern konnte dadurch noch erhöht werden, daß ein erhöhter Luftdurchsatz angewandt wurde. Die mittlere Länge von Wollastonitfasern hängt von der Temperatur des Schmelzmassenstromes ab. Wurde diese Temperatur sehr nahe oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, so wurden Fasern mit einer Länge von z. B. 2 bis 10 cm bei einem Durchmesser von 30 µm erhalten. Demgegenüber wurden bei höheren Temperaturen Fasern von etwa 1 bis 3 cm Länge und 8 µm Durchmesser erhalten.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung von Fasern vom Wollastonit-Typ wurde zunächst ein Gemisch der folgenden Zusammensetzung hergestellt (Angaben in Gewichtsprozent):

siliziumhaltiger Kies mit einem Gehalt an 73% SiO<sub>2</sub>, 4,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10% CaO, dessen Körnigkeit zwischen 50 und 70 mm lag, und Naturkalk mit einem Gehalt an 55,9% CaO, dessen Körnigkeit zwischen 50 und 60 mm lag.

Das erhaltene Gemisch wurde kontinuierlich einem für diesen Zweck in der einschlägigen Industrie üblicherweise verwendeten Rückstrahllofen zugeführt, worauf es bei 1520°C aufgeschmolzen und beim Verlassen des Ofens in der angegebenen Weise unter Verformung verfestigt wurde.

Die erhaltenen Produkte wurden durch Röntgenbeugungsdiagramme analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß sie zu 60% in Form einer Glasphase und zu 40% in Form einer kristallinen Phase als Pseudo-Wollastonit vorlagen.

Die chemische Analyse der erhaltenen Formkörper ergab die folgende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> .....	52,0%
CaO .....	40,6%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,25%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1,40%
verschiedene Komponenten (Na <sub>2</sub> O, MgO) .....	2,20%
Verlust beim Erhitzen .....	0,55%
Gesamt .....	100,00%

$$\text{Verhältnis } \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}} = 1,28$$

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

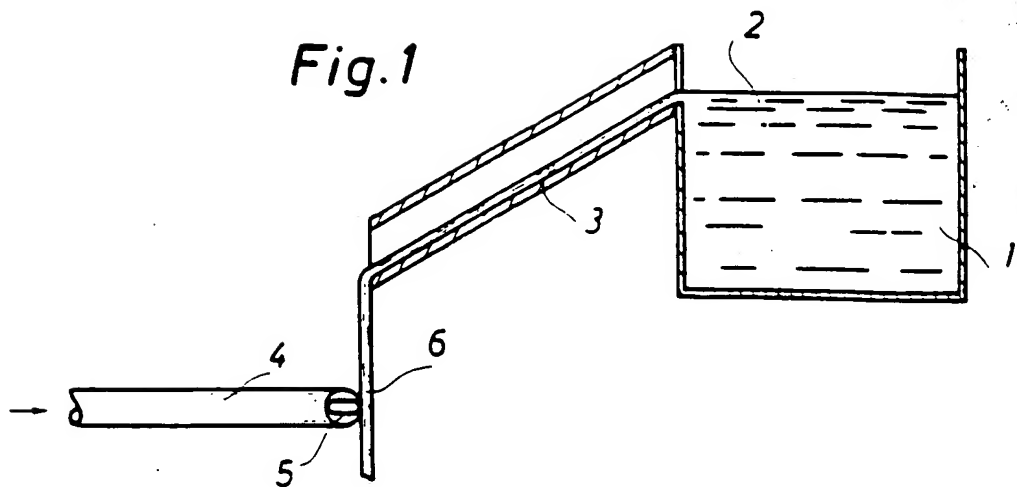
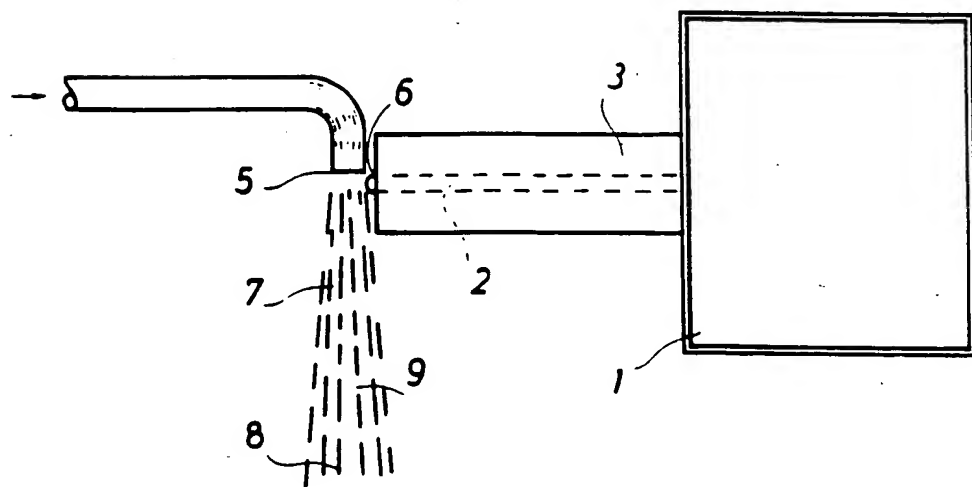


Fig. 2



German Patent No. 1,942,991

Auslegeschrift

---

Translated from German by the Ralph McElroy Co., Custom Division  
P. O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 841-8544

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

PATENT NO.: 1,942,991

Auslegeschrift

Int. Cl.:	C 03 c, 13/00
	C 04 b, 43/02
	C 04 b, 31/02
German Cl.:	32 b, 13/00
	80 b, 9/02
	80 b, 21/03
Application No.:	P 19 42 991.5-45
Filing Date:	August 23, 1969
Disclosure Date:	March 26, 1970
Publication Date:	April 13, 1972
Priority:	
Date:	September 2, 1968
Country:	France
No.:	164873

MINERAL FIBERS WITH A SIGNIFICANT CRYSTAL PHASE CONTENT  
SUITABLE FOR USE IN CONSTRUCTION MATERIALS

Applicant: Ciments Lafarge S.A.  
Paris



**Inventors:**

Andre Charles Jean Marie  
Daney de Marcillac  
Longsield, Kent (Great  
Britain)  
Christian Delfosse  
Le Teil  
Jean Schmitt  
Montelimar (France)

**Representatives according  
to § 16 of the Patent Act:**

Patent Attorneys  
H. Marsch  
K. Sparing  
4000 Düsseldorf

**Publications considered in evaluating patentability:**

German Patent 752,553

French Patent 902,563

U.S. Patent 2,116,303

U.S. Patent 2,300,930

**Patent claims**

1. Mineral fibers suitable for use in construction materials such as Portland cement, aluminous cement, gypsum or mortar and having a significant crystal phase content are produced from an oxide melt containing  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

and with the possible addition of secondary components, characterized by the following composition which can be assigned to the wollastonite type or the calcium orthosilicate type:

	wt%
SiO <sub>2</sub>	52-60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8
CaO	30-48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-3
Alkali oxides	0-8

2. Mineral fibers according to Claim 1, characterized by the following composition in wt%:

SiO <sub>2</sub>	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
CaO	35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
Alkali oxides	4
MgO	0.5

-----

This invention concerns mineral fibers suitable for use in construction materials such as Portland cement, aluminous cement, gypsum and mortar and having a significant crystal phase content, produced from an oxide melt containing SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and with the possible addition of secondary components.

Various types of artificial mineral fibers and processes for producing same are already known. Examples of known processes include drawing fibers from a glass melt bath over a drawing tool made of platinum or tungsten, crystallization in the form of needles from a molten mass, precipitation from colloidal solutions, pyrolytic deposition and quenching a liquid capable of forming a glass. Mineral fibers of the type also included within the scope of this invention are described in German Patent 752,553, where, as is also the case in U.S. Patent 2,020,403, the mineral fibers are produced by cooling molten mineral oxide fibers with a stream of compressed air. It must be assumed that the known mineral fibers produced in this way contain a certain amount of a crystalline phase in addition to a glassy phase.

The purpose of this invention is to create mineral fibers of the type defined initially that are especially suitable for the intended purpose and at any rate are better than the fiber materials used in the past. It should be pointed out that water and lime can be released when these construction materials set up and at least one of these substances will attack the fibers used in the past for reinforcement, e.g., in concrete. This is associated with a change in quality of the construction material which may not be manifested until after a long period of time so that use of such materials is subject to some uncertainty. Thus there is a demand for a fiber material that neither has a significant solubility in water nor is attacked by lime.

This problem is solved according to this invention by the following composition which can be classified as a wollastonite type or a calcium orthosilicate type:

	wt%
SiO <sub>2</sub>	52-60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8
CaO	30-48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-3
Alkali oxides	0-8

This fiber material is most suitable for the intended purpose because it is the anhydride of tobermorite, the hydration product of cement. The composition of mineral fibers according to this invention which consist of a number of possible different substances that are already known imparts stable properties over a long period of time to the construction materials produced or processed using these substances because they are not attacked by Ca(OH)<sub>2</sub>, in contrast with the glass fibers conventionally used.

Slags whose main components correspond to those of the materials according to this invention but have a completely different quantitative composition are known from Silikattechnik 12 (1961), pp. 517 to 521. For example, the SiO<sub>2</sub> content in the known product is comparatively low (about 40%) and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is comparatively high (about 10 to 13%). Furthermore, the known materials differ from those according to this invention in the SiO<sub>2</sub>/CaO ratio. Although this ratio is less than 1 in the known process, it is greater than 1 in the material according to this invention.

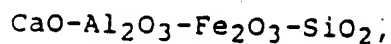
The French patent describes materials of such a general composition that it is hardly possible to speak of a certain type

(for example, the CaO content may be from 1 to 45%). In addition, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content there is 10 to 30%.

The mineral fibers known from U.S. Patent 2,116,303 also differ fundamentally from the mineral fibers according to this invention. For example, the analytical results given there, which are said to be typical of the known mineral fibers, show that the CaO content is much lower than in the mineral fibers according to this invention. There are also differences inasmuch as the silicon dioxide content there is 8 to 10 times greater than the aluminum oxide content.

U.S. Patent 2,300,930 concerns a process for producing mineral fibers from ash with a composition that differs from that according to this invention. The known products have a lower SiO<sub>2</sub> content (39 to 46%), a much higher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (15 to 18%) and a much lower CaO content (8 to 18%).

Other typical compositions of the following quaternary diagram are also described in the literature:



at least for certain ranges of the composition. The most important of such literature references include the following:

J. W. Greig, Am. Sci., 5. Ser. 13, 41 (1927).

F. M. Lea and T. W. Parker, Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A 234 A (731) 16 (1934).

M. A. Swayze, Am. Sci 244, 15, 18 and 19 (1946).

R. W. Nurse and H. G. Midgley, J. Iron Steel Inst. (London) 174 124 (1953).

It should be pointed out that the mineral fibers according to this invention are not 100% glassy. Nevertheless, stable fibers can be obtained.

To produce the fibers from the aforementioned oxide melt compositions as mentioned above, the melt stream drawn from the molten material is exposed to the influence of a stream of compressed gas such as air that is used with a velocity and flow rate sufficient to induce formation of fibers.

As a rule, the best results are obtained in producing fibers when a melt bath whose temperature is at least 200°C above the theoretical melting point indicated by the aforementioned phase diagrams is exposed to the influence of the stream of compressed gas. It has been found that a melt bath with the highest possible temperature can be used.

Furthermore, other flowing media such as a stream of water at a high velocity have also proven to be suitable, in which case the resulting fibers have a coarser structure than the fibers that can be produced under similar conditions using a stream of compressed air.

Practical implementation of fiber production can take place in various ways, depending in part on the conditions under which the melt mixture is drawn out and its properties and also depending in part on the conditions under which the stream of gas is used. Furthermore, the desired quality of the fibers can depend on the intended application of the fibers.

A person skilled in the art can readily select the conditions suitable for producing fibers with the best properties and the best suitability for a given application in each

individual case on the basis of the general guidelines given below and especially the amounts which are given in the examples.

The essential factors for influencing fiber formation for a certain amount of oxide melt include controlling the velocity and flow rate of the stream of gas. Controlling these two parameters permits a practical influence on the shape and quantity of fibers produced. In any case there is a threshold for the flow rate and amount of the stream of gas above which fibers are formed. For example, the stream of compressed air first divides the melt flow with which it comes in contact before drawing it out in the direction of the stream of gas and producing fibers in this way. If the stream of compressed gas has only a weak hydrodynamic pressure effect, the oxide melt will be divided into a very large number of small spherical structures or beads that may be hollow and whose diameter may vary between, for example, 0.1 and 5 mm.

The measured values for the velocity and flow rate of the stream of gas which form the threshold value for fiber formation will obviously depend on the melt flow, its physicochemical nature, its rheological properties, temperature, etc. Thus if one starts with the limit value in question and then increases the gas flow rate, the shape of the resulting fibers will be affected. The length of the fibers will increase and their diameter will decrease to the same extent as the gas flow rate increases. High gas flow rates thus make it possible to produce long fine fibers that are especially suitable for use as a reinforcing material.

The alignment of the stream of compressed gas relative to the direction of flow of the oxide melt also influences the formation of fibers. According to a traditional arrangement, the

stream of air is directed at a high velocity in an orthogonal direction to the direction of flow of the molten material. The stream of air and the oxide melt flow may optionally converge at a point, i.e., they may be concurrent. In the case of converging flows, the flow energy of the gas must be higher than that of the oxide melt flow that is to be shaped into fibers. If in the case of converging directions of the two flows, the energy of the compressed air stream is not high enough, then the oxide melt will be shaped into granules instead of fibers. However, fibers can be produced with the same air consumption if the two streams are directed at each other at directions that are at right angles to each other in such a way that the stream of air comes in contact tangentially with the oxide melt flow. Mineral fibers according to this invention can be produced in this way.

Conversely, the consumption of oxide melt necessary for complete fiber formation can be varied through the properties imparted to the stream of air. The following data will make it possible for one skilled in the art to produce fibers according to this invention. A very rapidly flowing stream of compressed air is used for an oxide melt flow rate of 1 liter/minute, i.e., a stream of compressed air that leaves the nozzle at the highest possible pressure in which case a stream of air leaving an 8 mm nozzle at a pressure of 6 bar has proven suitable. A compressor with a capacity of 10 m<sup>3</sup> is sufficient for this purpose. These data are obviously values that can be used in practice and are by no means critical.

The process products formed as fibers can be separated in a sealed container in which a slight vacuum can be produced with the help of a fan on the wall of the container opposite the point



of entrance of the fibers. Then the fibers collect at the bottom of the container.

The mineral fibers according to this invention have a very high modulus of elasticity which is favorable for the intended application and they have an advantageous ratio of mechanical resistance relative to the modulus of elasticity which is higher than in comparable materials in the form of polycrystalline substances. For example, mineral fibers according to this invention may have tensile strength values on the order of 200 to 300 kg/mm<sup>2</sup> with an average fiber diameter of 5  $\mu$ m.

The mineral fibers according to this invention can also be used to produce highly porous products which do not have the disadvantages with regard to cohesion of the resulting construction materials associated with certain known materials used for the same purpose, e.g., so-called "porous" concretes.

The mineral fibers according to this invention are also compatible with aluminous cements. For example, fiber-reinforced concrete can be produced with a binder content from 0 to 30 wt%. It has been found that the hydraulic binder can be replaced by a chemical mineral binder or an organic binder for certain applications. Such fiber-reinforced concretes can be used to produce fillers that provide heat and sound insulation or they can be used for concrete with a high tensile strength if the fibers are arranged in the direction of stress.

The figures are presented to illustrate this invention and show the following.

Figure 1 shows a schematic diagram of a device for producing mineral fibers according to this invention.

Figure 2 shows a top view of the device illustrated in Figure 1.

The device illustrated in Figures 1 and 2 consists of a conventional known radiant heat furnace 1 which contains the molten oxide mixture 2. The oxide mixture is cast in a cylindrical trough 3 inclined by a slope of about 30°. The oxide melt 2 forms a vertical downward flowing stream 6 at the lower end of trough 3. In addition, a pipe 4 that ends in nozzle 5 is connected to a compressed air generator.

The compressed air stream 7 illustrated in Figure 2 leaves nozzle 5 at a direction at right angles to the direction of flow of oxide melt 6. In addition, air stream 7 comes in contact with the oxide melt stream 6 tangentially. The fibers 8 are formed by entrainment of stream 6 by air stream 7 and then quenching the oxide melt. According to an embodiment that is not shown in the figures, the fibers 8 thus formed can be carried to a filtration surface so the oxide melt stream is drawn approximately into zone 9 during formation of the fibers.

The following examples are presented to illustrate this invention in greater detail. The examples were performed with the help of the device described above and with oxide melts of the stated composition.

#### Example 1

A homogeneous mixture of the following composition which is given in wt% was melted in melt furnace 1:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alkali oxides
52	8	0.5	35	0.5	4.0

The molten mass thus formed was cast into channel 6 at a temperature of 1500 to 1555°C. The diameter of stream 6 amounted to several square centimeters. The velocity of melt flow 6 amounted to about 1 to 3 m/sec. The compressed air was supplied by a portable compressor with a container with a capacity of 0.150 m<sup>3</sup> at a constant pressure of 7 kg/cm<sup>2</sup>. Cylindrical pipeline 4 had a diameter of 20 mm and nozzle 5 had a cross sectional area of 20 x 2.5 mm [sic; mm<sup>2</sup>]. The air flow rate through the nozzle 5 was 3 m<sup>3</sup>[STP]/min. The average velocity of the air stream was about 60 m/sec.

The quantity of mineral fibers obtained in this way could be further increased by using a higher air flow rate. The average length of the wollastonite fibers depends on the temperature of the melt flow. When this temperature was kept just above the melting point, fibers with a length of 2 to 10 cm and a diameter of 30 μm were obtained. On the other hand, fibers with a length of about 1 to 3 cm and a diameter of 8 μm were obtained at higher temperatures.

Example 2

To produce fibers of the wollastonite type, first a mixture with the following composition was produced (amounts given in wt%):

silica gravel containing 73%  $\text{SiO}_2$ , 4.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 10%  $\text{CaO}$ , with a grain size between 50 and 7 mm and natural lime containing 55.9%  $\text{CaO}$ , with a grain size between 50 and 60 mm.

The resulting mixture was fed continuously into a radiant heat furnace of a conventional type used in this industry, whereupon it was melted at  $1520^\circ\text{C}$  and solidified and shaped on leaving the furnace as indicated.

The resulting products were analyzed by X-ray diffraction diagrams. The results thus obtained showed that they consisted of 60% glass phase and 40% of a crystalline phase of the pseudo-wollastonite type.

Chemical analysis of the resulting moldings yielded the following composition:

SiO <sub>2</sub>	52.0%
CaO	40.6%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.25%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40%
Various components (Na <sub>2</sub> O, MgO)	2.20%
Loss on heating	0.55%
<hr/>	
Total	100.00%

SiO<sub>2</sub>/CaO ratio = 1.28